


Process for producing components of fibre-reinforced ceramic

Patent number: DE4329792
Publication date: 1995-03-09
Inventor: PRELLER THOMAS DIPL ING (DE); SCHARF GERHARD (DE)
Applicant: DEUTSCHE AEROSPACE (DE)
Classification:
- **international:** C04B35/80; C04B35/80; (IPC1-7): C01B31/00; C01B31/36; C04B35/80; C04B35/52
- **european:** C04B35/80
Application number: DE19934329792 19930903
Priority number(s): DE19934329792 19930903

Also published as:

 FR2709487 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4329792

In a process for producing components of fibre-reinforced ceramic, the following process steps are carried out: production of a green body of a fibre structure comprising carbon fibre or ceramic fibre, with a small proportion of organic fibres being incorporated in the fibre structure; the green body is impregnated with an organic binder and cured in a known manner; the fibre-reinforced component thus formed is subjected to a pyrolysis process, with the organic matrix being reduced to carbon at temperatures above 400 DEG C with exclusion of oxygen and the organic fibres being thermally degraded, so that fine channels are formed in their place; preparation and carrying out of a process for the deposition of ceramic matrix from the gas phase in the fibre-reinforced component, with the gas mixture flowing through the pores and channels of the fibre structure of the heated component being deposited as ceramic matrix.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 29 792 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/80
C 04 B 35/52
// C 01 B 31/00, 31/36

②1 Aktenzeichen: P 43 29 792.7
②2 Anmeldetag: 3. 9. 93
④3 Offenlegungstag: 9. 3. 95

DE 43 29 792 A 1

⑦1 Anmelder:

Deutsche Aerospace AG, 80804 München, DE

⑦2 Erfinder:

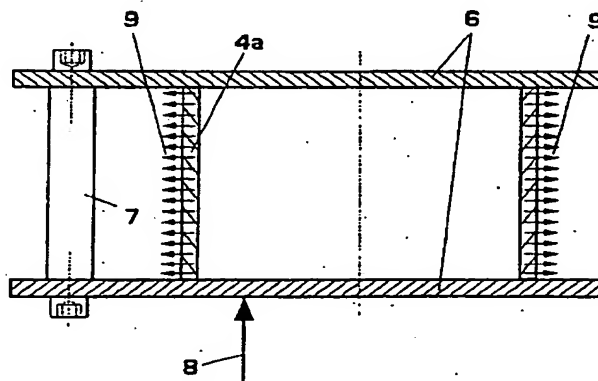
Preller, Thomas, Dipl.-Ing., 82538 Geretsried, DE;
Scharf, Gerhard, 81827 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkter Keramik

⑤7 Bei einem Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkter Keramik werden die nachfolgenden Verfahrensschritte vorgenommen:

- Herstellen eines Grünlings aus einer aus Kohlefaser oder keramischer Faser bestehenden Faserstruktur, wobei in die Faserstruktur ein geringer Anteil von organischen Fasern eingearbeitet wird;
- der Grünling wird in bekannter Weise mit einem organischen Bindemittel getränkt und ausgehärtet;
- das entstandene faserverstärkte Bauteil wird einem Pyrolyseprozeß unterworfen, wobei unter Sauerstoffabschluß bei Temperaturen über 400°C die organische Matrix zu Kohlenstoff reduziert wird und die organischen Fasern thermisch abgebaut werden, so daß an deren Stelle feine Kanäle entstehen;
- Vorbereitung und Durchführung eines Verfahrens zur Abscheidung von keramischer Matrix aus der Gasphase in dem faserverstärkten Bauteil, wobei die durch die Poren und Kanäle der Faserstruktur des erhitzten Bauteils strömende Gasmischung als keramische Matrix abgelagert wird.



DE 43 29 792 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 95 408 070/190

6/31

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkter Keramik.

Zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkter Keramik werden zuerst Kohlefasern in einem Harzbad mit einem Matrixwerkstoff imprägniert. Bei hohen Faseranteilen oder dicht nebeneinander angeordneten Faserbündeln bereitet die anschließende Abscheidung der keramischen Matrix beim Verfahren zur Abscheidung von keramischer Matrix aus der Gasphase (CVI-Verfahren) aufgrund des hohen Strömungswiderstandes häufig große Probleme, so daß es zu einer ungleichen Verteilung der keramischen Matrix im Bauteil kommt. Im ungünstigsten Fall erfolgt nur eine Oberflächenbeschichtung der Faserstrukturen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkter Keramik zu ermöglichen, daß die keramische Matrix im gesamten Bauteil gleichmäßig verteilt wird.

Diese Aufgabe wird durch die im Anspruch 1 gekennzeichneten Merkmale gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung besteht in der gezielten reproduzierbaren Herstellung definierter Kanäle in dem faserverstärkten Bauteil, die eine gerichtete Steuerung des Gasflusses und somit eine gleichmäßige definierte Verteilung der keramischen Matrix beim Verfahren zur Abscheidung der keramischen Matrix aus der Gasphase ermöglicht. Das Einarbeiten der zusätzlichen organischen Fasern, wie Aramid- oder Polyethylenfasern, kann dabei in einfacher Weise direkt bei der Herstellung des Grünlings ohne nennenswerten Mehraufwand erfolgen. Durch die Anzahl, Dicke und Form der verwendeten organischen Fasern läßt sich die Art der Kanäle in dem Bauteil variieren und somit auf die Anforderungen der nachfolgenden Abscheidung der keramischen Matrix optimieren.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 die Herstellung eines Rohrgrünlings mit Hilfe der Wickeltechnik;

Fig. 2 ein aus dem Grünling von Fig. 1 entstandenes Rohr im Schnitt nach Durchführung eines Pyrolyseprozesses;

Fig. 3 einen Ausschnitt entsprechend dem Punkt III aus der Fig. 2;

Fig. 4 der Verlauf einer thermo-graphischen Analyse von Aramid;

Fig. 5 Schema zur Durchführung eines Verfahrens zur Abscheidung von keramischer Matrix aus der Gasphase angewendet am Rohr von Fig. 2;

Fig. 6 ein Grünling aus Kohlefasergewebe mit eingearbeiteten organischen Fasern in vergrößerter Darstellung;

Fig. 7 eine aus dem Grünling entsprechend Fig. 6 entstandene Platte nach Durchführung des Pyrolyseprozesses und

Fig. 8 Schema zur Durchführung des Verfahrens zur Abscheidung von keramischer Matrix aus der Gasphase angewendet auf die Platte nach Fig. 7.

In der Fig. 1 ist als erstes Ausführungsbeispiel dargestellt, wie auf einen Graphitkern 1 Wicklungen von Kohlefasern 2 und parallel dazu von organischen Fasern aus Aramid 3 aufgebracht werden. Die Aramidfasern 3 haben etwa einen Gewichtsanteil von 5% der Kohlefa-

sern 2. Aus den Wicklungen entsteht ein Rohrgrünling 4. Zur Vorfixierung der Wickelstruktur werden beide Fasermaterialien mit einem organischem Bindemittel auf Phenolharzbasis beschichtet, wobei ein Bindemittelanteil von 5 bis 10 Gewichts-% ausreichend ist. Nach Aushärten des Phenolharzes bei etwa 140°C ist die Herstellung des Rohrgrünlings 4 abgeschlossen. Im Anschluß daran wird ein Pyrolyseprozeß durchgeführt. Dabei wird unter Sauerstoffabschluß bei Temperaturen von über 400°C die organische Matrix zu Kohlenstoff reduziert. Gleichzeitig entstehen durch den thermischen Abbau der Aramidfasern 3 freie Kanäle, die in dem Rohrbauteil 4a erhalten bleiben. In dem in der Fig. 3 gezeigten Ausschnitt aus dem in Fig. 2 im Querschnitt dargestellten Rohrbauteil 4a sind die aus den Aramidfasern 3 entstandenen Kanäle 5 zwischen den Kohlefasern 2 ersichtlich. Durch Variation der Anzahl, Dicke, Form und Orientierung der Aramidfasern 3 läßt sich die Art der Kanäle 5 auf einfache Weise variieren und für die weitere Verarbeitung optimieren.

Zur Veranschaulichung des thermischen Abbaus von organischen Fasern unter Wärmeeinwirkung ist in Fig. 4 für Aramid das Ergebnis einer thermo-gravimetrischen Analyse dargestellt. Dabei ist auf der Ordinate das Problemgewicht in % und auf der Abszisse die Temperatur in °C dargestellt. Man erkennt, daß für den Pyrolyseprozeß eine Temperatur von 550 bis 600°C ausreichend ist, weil bei höherer Temperatur nur noch ein geringer Gewichtsverlust stattfindet. Andere Thermoplaste oder organische Werkstoffe in Faserform haben einen ähnlichen Verlauf bei einer thermo-gravimetrischen Analyse.

Im Anschluß an den Pyrolyseprozeß wird das Rohrbauteil 4a für ein Verfahren zur Abscheidung der keramischen Matrix aus der Gasphase (CVI-Prozeß) vorbereitet. Dazu wird entsprechend Fig. 5 das Rohrbauteil 4a auf beiden Seiten mit gleichen Graphitdeckeln 6 verschlossen, die mit einem Schraubbolzen 7 mit Doppelgewinde zusammengehalten sind. An dem anderen Gehäusedeckel 6 ist eine durch einen Pfeil 8 gekennzeichnete Öffnung zum Einleiten der Gase angeordnet. Als Gase können z. B. Methan, Wasserstoff und Argon zwecks Infiltration des Rohrbauteils 4a mit Pyro-Kohlenstoff bzw. Methyltrichlorsilan, Wasserstoff und Argon zwecks Infiltration mit Siliziumcarbid verwendet werden. Die gesamte Apparatur wird anschließend auf etwa 1000°C erhitzt, wobei die durch die Poren strömende Gasmischung die durch die Pfeile 9 angedeutet ist, zu C/C-Verbundwerkstoff bzw. zu C/SiC-Verbundwerkstoff reduziert wird und sich als keramische Matrix in der Faserstruktur ablagert. Durch die geschaffenen Kanäle 5 ist eine gezielte und gleichmäßige Ablagerung der keramischen Matrix in dem Rohrbauteil 4a realisierbar. Die Abscheidung erfolgt zunächst bevorzugt in den Bereichen mit hohen Strömungsdurchsätzen (großen Kanälen 5) in der Hauptdurchflußrichtung.

In den Fig. 6 bis 8 ist als zweites Ausführungsbeispiel die Herstellung einer ebenen Platte aus faserverstärkter Keramik dargestellt. In der Fig. 6 ist die Fertigung eines Grünlings von einer besonders in der Höhe stark vergrößert dargestellten Platte 10 gezeigt. Die Platte 10 besteht aus einem Kohlefasergewebe mit Schußfäden 11 und Kettfäden 12, in die mit Hilfe der Nähtechnik organische Fasern 13 aus Aramid eingenäht sind. Der Nahtabstand sowie die Stichweite der Aramidfasern 13 werden durch die Dichte des Gewebes und dessen Dicke vorgegeben und sind bei der Herstellung einfach zu variieren. Zur Vorfixierung des Grünlings 10 wird das

vernähte Gewebe mit einer Lösung aus einem organischen Binder auf Phenolharzbasis getränkt, wobei der Bindemittelanteil im Gewebe etwa 10 Gewichts-% beträgt. Nach Verdampfen des Lösemittels wird unter Druck das Bindemittel bei etwa 140°C ausgehärtet, womit die Herstellung des Grünlings 10 abgeschlossen ist. Im Anschluß daran wird der Pyrolyseprozeß durchgeführt. Dabei werden bei über 400°C unter Sauerstoffabschluß die organische Matrix und die Aramidfasern 13 zu Kohlenstoff reduziert. Gleichzeitig entstehen durch den thermischen Abbau der Aramidfasern 13 entsprechend Fig. 7 feine Kanäle 14, deren Anzahl und Form durch die Machart vorgegeben ist. Dabei entsteht das Plattenbauteil 10a.

Nach Abschluß des Pyrolyseprozesses wird die Platte 10a für das Verfahren zum Abscheiden der keramischen Matrix aus der Gasphase entsprechend Fig. 8 vorbereitet. Dazu wird die Platte 10a zwischen einer oberen Platte 15, einer unteren Platte 16 und zwei Rohrstücken 17 und 18, alle aus Graphit, eingespannt. Durch ein in die untere Platte 16 eingebautes Winkelrohr 19 wird entsprechend dem Pfeil 20 die Gaszufuhr unter Druck eingeleitet. Dabei kann das eingeleitete Gas nur durch die in der Platte 10a befindlichen Kanäle 14 und vorhandene Poren hindurchtreten. Die Vorrichtung wird auf etwa 1000°C erwärmt, wobei das durch die Kanäle 14 bzw. Poren der Platte 10a strömende Gas zu Kohlenstoff bzw. Siliziumcarbid reduziert wird. Durch unterschiedliche Größe und Dichte der Kanäle 14 wird die Abscheidung durch gezielte Einstellung der Strömungsgeschwindigkeiten und Durchlässigkeiten bei unterschiedlichen Plattenstärken oder Webstrukturdichten gesteuert. Dadurch ist eine gleichmäßige Verteilung der keramischen Matrix in der fertigen Platte 10a gewährleistet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkter Keramik, **gekennzeichnet durch die nachfolgenden Verfahrensschritte:**

- Herstellen eines Grünlings aus einer aus Kohlefaser oder keramischen Faser bestehenden Faserstruktur, wobei in die Faserstruktur ein geringer Anteil von organischen Fasern eingearbeitet wird;
- der Grünling wird in bekannter Weise mit einem organischen Bindemittel getränkt und ausgehärtet;
- das entstandene faserverstärkte Bauteil wird einem Pyrolyseprozeß unterworfen, wobei unter Sauerstoffabschluß bei Temperaturen über 400°C die organische Matrix zu Kohlenstoff reduziert wird und die organischen Fasern thermisch abgebaut werden, so daß an deren Stelle feine Kanäle entstehen;
- Vorbereitung und Durchführung eines Verfahrens zur Abscheidung von keramischer Matrix aus der Gasphase in dem faserverstärktem Bauteil, wobei die durch die Poren und Kanäle der Faserstruktur des erhitzten Bauteils strömende Gasmischung als keramische Matrix abgelagert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Fasern Thermoplastfasern, wie Aramidfasern oder Polyethylenfasern verwendet werden.

3. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Thermoplastfasern

an dem Grünling zwischen 5 und 10 Gewichts-% beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel für die Tränkung des Grünlings eine Lösung auf Phenolharzbasis verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels am Grünling zwischen fünf und zehn Gewichts-% beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die Poren und Kanäle des Bauteils fließende Gasmischung aus Methan, Wasserstoff und Argon zwecks Infiltration mit Pyro-Kohlenstoff besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die Poren und Kanäle des Bauteils fließende Gasmischung aus Methyltrichlorsilan, Wasserstoff und Argon zwecks Infiltration mit Siliziumcarbid besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Abscheidung von keramischer Matrix aus der Gasphase auf etwa 1000°C erhitzt wird.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

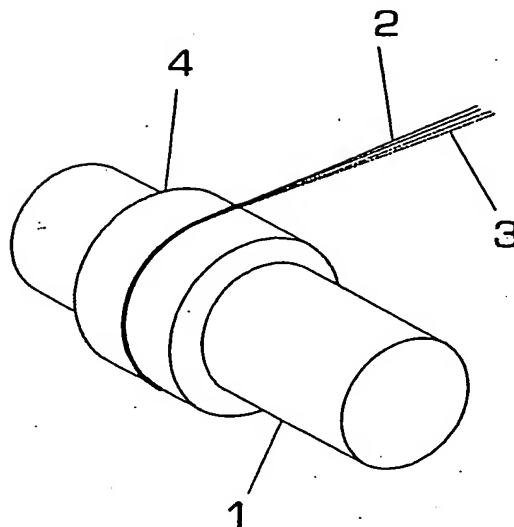


Fig. 1

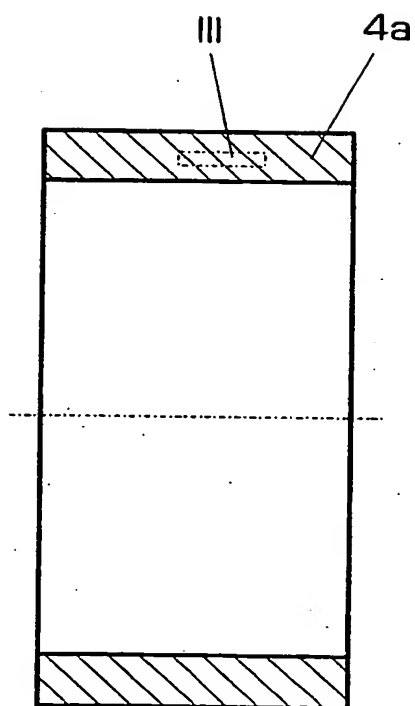


Fig. 2

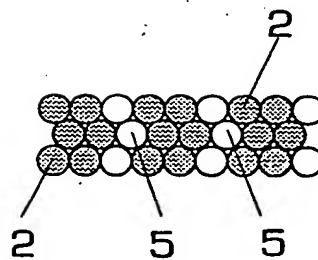


Fig. 3

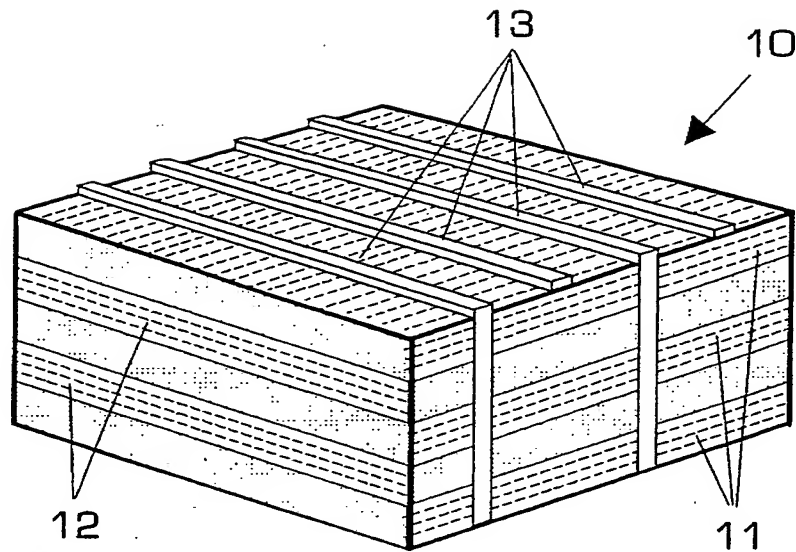


Fig. 6

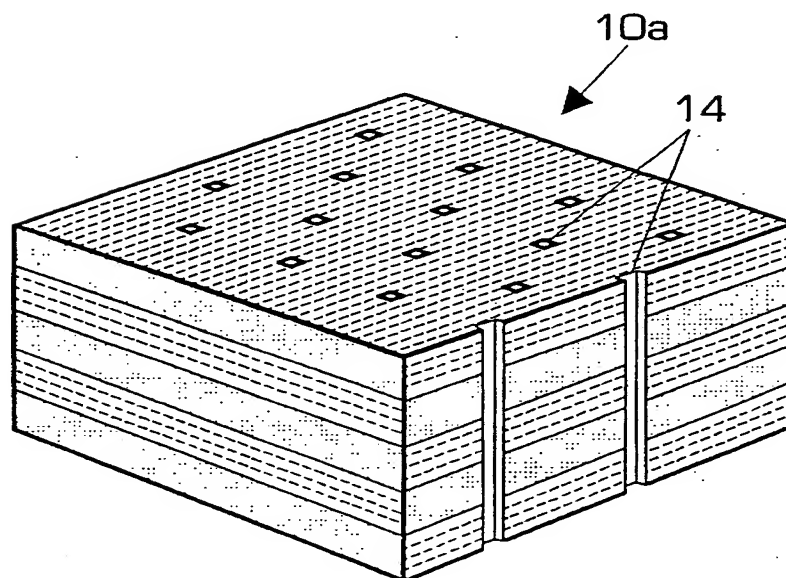
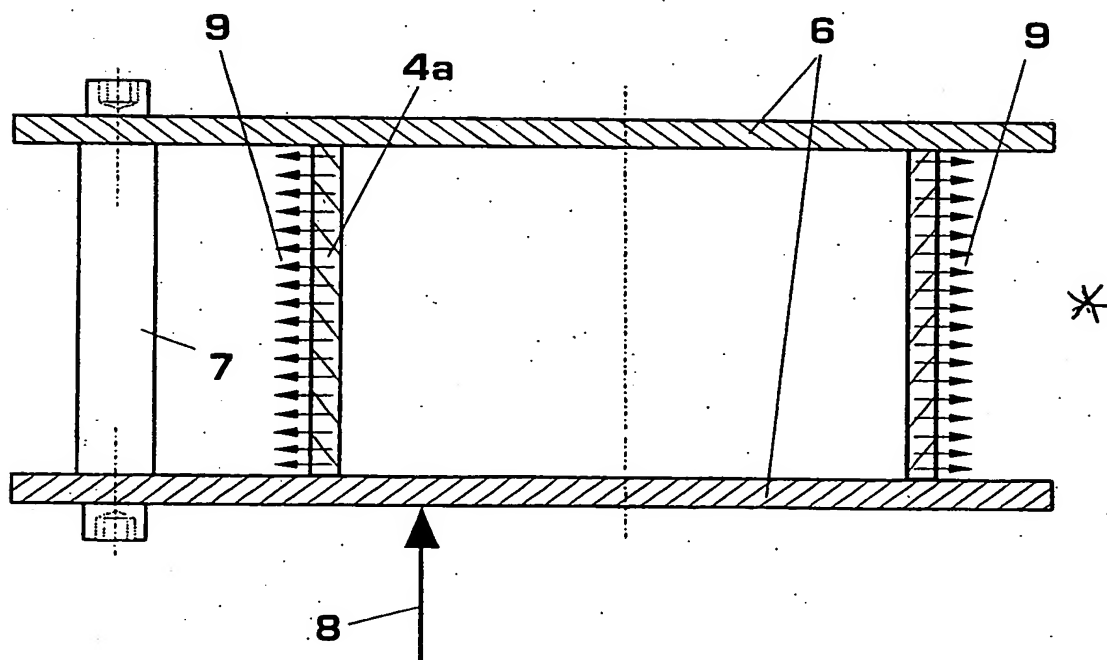
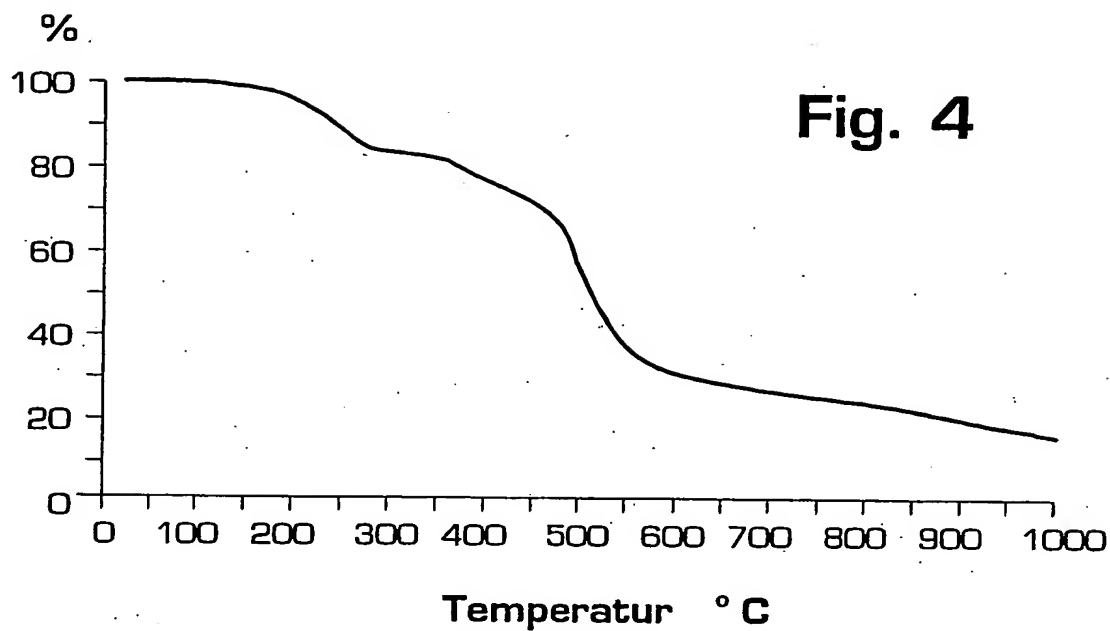


Fig. 7



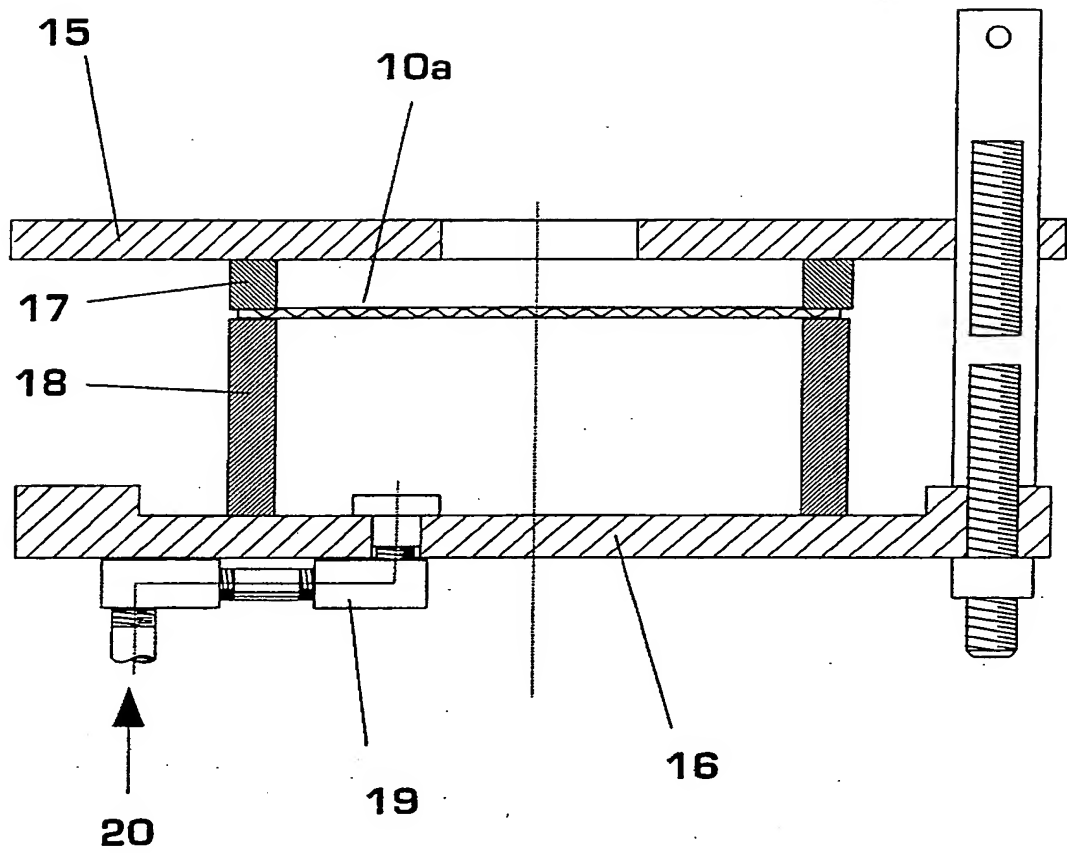


Fig. 8